

SURFACTANT MIXTURE

Patent Number: JP11181476
Publication date: 1999-07-06
Inventor(s): TERASAKI HIROYUKI; KASAI KATSUHIKO; KUBO MAKOTO; SAKAI TAKANARI;
TETSU MAKIO
Applicant(s):: KAO CORP
Requested Patent: ☐ JP11181476
Application Number: JP19970357349 19971225
Priority Number(s):
IPC Classification: C11D1/86 ; C11D1/72
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject mixture having high safety and exhibiting excellent detergency to clothes by including a specific fatty acid amide ester type surfactant, a specific fatty acid, a specific oxazoline compound, a specific amine compound and a specific fatty acid amide type surfactant. **SOLUTION:** This mixture comprises (A) a fatty acid amide ester type surfactant represented by the formula $RCONHCH_2CH_3O(AO)_nCOR$ [R is a 7-19C alkyl or alkenyl; AO is oxyethylene or oxypropylene; (n) is 0-10], (B) a fatty acid represented by the formula $RCOOM$ (M is H, an alkali metal, an alkaline earth metal or amines), (C) an oxazoline compound represented by formula I, (D) an amine compound represented by formula II [(p), (q) and (r) are each 0-10 and $(p)+(q)+(r) \geq 1$] and (E) a fatty acid amide type surfactant represented by the formula $RCONHCH_2CH_2O(AO)_mH$ [(m) is 0 or 1-10].

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181476

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 1 1 D 1/86

C 1 1 D 1/86

1/72

1/72

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-357349

(22) 出願日 平成9年(1997)12月25日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 寺崎 博幸

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 笠井 克彦

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 久保 誠

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(74) 代理人 弁理士 古谷 肇 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 界面活性剤混合物

(57) 【要約】

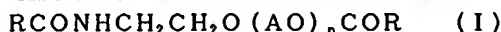
【課題】 安全性が高く、衣類に対して優れた洗浄力を示す界面活性剤混合物を提供する。

【解決手段】 成分(a)として特定構造の脂肪酸アミドエステル型界面活性剤、成分(b)として特定構造の脂肪酸もしくはその塩、成分(c)として特定構造のオキサゾリン化合物、成分(d)として特定構造のアミン化合物及び成分(e)として特定構造の脂肪酸アミド型界面活性剤を含有する界面活性剤混合物。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分(a)として以下の一般式(I)



〔式中、Rは炭素数7～19の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、AOはオキシエチレン基又はオキシプロピレン基を示し、nは0～10の平均付加モル数を示し、n個のAOは同一でも異なってもよい。〕で表される脂肪酸アミドエステル型界面活性剤、成分(b)として以下の一般式(II)



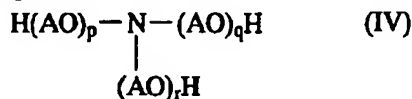
〔式中、Rは炭素数7～19の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアミン類を示す。〕で表される脂肪酸もしくはその塩、成分(c)として以下の一般式(III)

【化1】

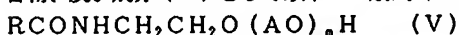


〔式中、Rは炭素数7～19の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。〕で表されるオキサゾリン化合物、成分(d)として以下の一般式(IV)

【化2】



〔式中、AOはオキシエチレン基又はオキシプロピレン基を示し、p、q、rは0～10の平均付加モル数を示し、p+q+rは1以上である。〕で表されるアミン化合物、及び成分(e)として以下の一般式(V)



〔式中、式中、Rは炭素数7～19の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、AOはオキシエチレン基又はオキシプロピレン基を示し、mは0.1～10の平均付加モル数を示し、m個のAOは同一でも異なってもよい。〕を含有する界面活性剤混合物。

【請求項2】 成分(a)の含有量が0.01～30重量%、成分(b)の含有量が0.01～10重量%、成分(c)の含有量が0.001～10重量%、成分(d)の含有量が0.01～10重量%、成分(e)の含有量が0.1～99.9重量%である請求項1記載の界面活性剤混合物

【請求項3】 請求項1記載の界面活性剤混合物を含有する洗浄剤組成物。

【請求項4】 成分(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)を合計で0.1～50重量%含有する請求項3記載の洗浄剤組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脂肪酸アミド型界面活性剤を含有する界面活性剤混合物とそれらを含有する衣類の洗浄に優れた衣料用の洗浄剤組成物に関する。

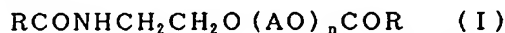
【0002】

【従来の技術】近年、界面活性剤には洗浄力のみならず環境への適合性もとめられるようになり、安全性の高い基剤を配合することが必要となってきた。このような観点から生物分解性・安全性に優れた脂肪酸アミドタイプの界面活性剤の使用が検討されており、例えば、特公昭56-23360号公報、特開昭55-62999号公報、特開昭56-36598号公報、特開昭56-86999が挙げられる。

【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者等は鋭意努力した結果、種々の成分を含む脂肪酸アミド型界面活性剤を主成分とする界面活性剤混合物を含有する洗浄剤組成物が衣料の洗浄に対して優れた洗浄性を示すことを見出した。

【0004】即ち本発明は成分(a)として以下の一般式(I)



〔式中、Rは炭素数7～19の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、AOはオキシエチレン基又はオキシプロピレン基を示し、nは0～10の平均付加モル数を示し、n個のAOは同一でも異なってもよい。〕で表される脂肪酸アミドエステル型界面活性剤、成分(b)として以下の一般式(II)



〔式中、Rは炭素数7～19の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、MはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアミン類を示す。〕で表される脂肪酸もしくはその塩、成分(c)として以下の一般式(III)

【0005】

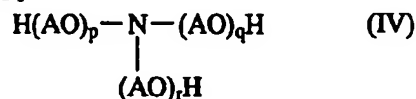
【化3】



【0006】〔式中、Rは炭素数7～19の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。〕で表されるオキサゾリン化合物、成分(d)として以下の一般式(IV)

【0007】

【化4】



【0008】〔式中、AOはオキシエチレン基又はオキシプロピレン基を示し、p、q、rは0～10の平均付

加モル数を示し、 $p+q+r$ は1以上である。)で表されるアミン化合物、及び成分(e)として以下の一般式(V)



〔式中、式中、Rは炭素数7~19の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示し、AOはオキシエチレン基又はオキシプロピレン基を示し、mは0.1~1.0の平均付加モル数を示し、m個のAOは同一でも異なってもよい。〕を含有する成分(e)の脂肪酸アミド型界面活性剤を主成分とする界面活性剤混合物、並びに、上記、成分(a)、(b)、(c)、(d)及び(e)を含有する界面活性剤混合物を配合する洗浄剤組成物を提供するものである。以下本発明について詳しく説明する。

【0009】本発明の界面活性剤混合物は成分(e)の一般式(V)で示される脂肪酸アミド型界面活性剤を主成分とするものである。これら混合物は以下の製造方法によって製造することができる。なお、主成分とは、

(a)~(e)成分中の合計量の50重量%以上を(e)成分が占めることを指す。

【0010】脂肪酸もしくは脂肪酸低級アルキルエステルとエタノールアミンを無触媒もしくはナトリウムメチラートなどのアルカリ触媒の存在下、反応温度80~200℃、好ましくは90~180℃、反応圧力0.01~760mmHgの条件下でアミド化を行う。脂肪酸もしくは脂肪酸低級アルキルエステルとエタノールアミンのモル比は1:2~1:0.5である。次にこのアミド化合物にアミド化時に用いた触媒もしくはアルカリ触媒を更に添加し、アルキレンオキサイドを反応温度80~150℃、好ましくは90~115℃で導入することによって成分(a)~(e)を含有する界面活性剤混合物を得ることができる。このような製造方法で製造した場合、一般式(V)で示される成分(e)を主成分とし、その組成は成分(a)の含有量が0.01~30重量%、成分(b)の含有量が0.01~10重量%、成分(c)の含有量が0.001~10重量%、成分(d)の含有量が0.01~10重量%、成分(e)の含有量が0.1~99.9重量%である混合物として得られる。このようにして得られた界面活性剤混合物を洗浄剤組成物として使用する場合は、反応に用いたアルカリ触媒を酸により中和して使用することが好ましい。

【0011】上記製造方法において用いられる脂肪酸もしくは低級アルキルエステルとしてはカプリル酸、デカン酸、ラウリン酸、ミスチリン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸及びそれらのメチル、エチル、イソプロピルエステル等があげられる。それぞれの脂肪酸を単独もしくは混合で用いることができ、混合で用いる場合はラウリン酸の含有量が全脂肪酸中の48重量%以上のものが最適である。

【0012】本発明においては、上記界面活性剤混合物

を洗浄剤に配合する場合は、成分(a)~(e)の合計で洗浄剤組成物中に0.1~50重量%、好ましくは3~30重量%になるように配合することで優れた洗浄力を得ることができる。

【0013】なお、本発明の脂肪酸アミドエステル型界面活性剤を主成分とする界面活性剤混合物を洗浄剤に配合する場合は、その他の界面活性剤として陰イオン界面活性剤及び/又は上記一般式(I)~(V)から見出される以外の非イオン界面活性剤を併用することが好ましい。陰イオン界面活性剤としては、炭素数10~18の直鎖又は分岐鎖の1級または2級アルコールの硫酸エステル塩、炭素数8~20のアルコールのエトキシレート化合物の硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸塩、 α -スルホ脂肪酸アルキルエステル塩又は脂肪酸塩が好ましい。本発明では特に、アルキル鎖の炭素数が12~14の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数12~18のアルキル硫酸塩が好ましく、対イオンとしては、アルカリ金属類が好ましく、特にナトリウム及び/又はカリウムが好ましい。

【0014】非イオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマーが好ましい。特に、非イオン界面活性剤としては、炭素数10~18の直鎖又は分岐鎖の1級又は2級のアルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを4~20モル付加したHLB値(グリフィン法で算出)が10.5~15.0、好ましくは11.0~14.5であるようなポリオキシアルキレンアルキルエーテルが好ましい。

【0015】上記、界面活性剤混合物以外の界面活性剤は5~45重量%、好ましくは10~40重量%含有することが好ましい。

【0016】本発明の洗浄剤に配合される界面活性剤の総量は、成分(a)~成分(e)の界面活性剤混合物及びその他の界面活性剤を含めて洗浄剤組成物中に10~60重量%含有される。

【0017】本発明の洗浄剤組成物には結晶性アルミノ珪酸塩を配合することが好ましい。結晶性アルミノ珪酸塩は従来より合成ゼオライトとして知られているものであり、A型、X型、P型ゼオライトに代表され、特にA型がもっとも一般的であり価格の点からも好適である。合成ゼオライトの平均粒径は0.1~10 μm 、特に0.1~5 μm のものが好適に使用される。結晶性アルミノ珪酸塩(ゼオライト)は、洗浄剤組成物中に1~60重量%、好ましくは10~40重量%配合される。

【0018】本発明の洗浄剤には洗浄力を高めるためにアルカリ剤を配合することが好ましい。アルカリ剤とし

ては、デンス灰や軽灰と総称される炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、並びにJIS1号、2号、3号等の非晶質のアルカリ金属珪酸塩が挙げられる。これら、無機性のアルカリ剤は洗剤乾燥時に、粒子の骨格形成において効果的であり、比較的硬く、流動性に優れた洗剤を得ることができる。これら以外のアルカリとしては、セスキ炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどが挙げられ、またトリポリリン酸塩等のリン酸塩もアルカリ剤としての作用を有する。また特開平7-89712号公報、特開昭60-227895号公報及びPhys. Chem. Glasses, 7, p127-p138 (1966)、Z. Kristallogr., 129, p 396-p404 (1969)等に記載されており、ヘキスト社より商品名「Na-SKS-6」(δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)として、粉末状、顆粒状で市販されている結晶性珪酸塩はイオン交換体としての作用がよく知られているが、アルカリ剤としての効果も優れている。アルカリ剤は、洗剤組成物中に1~50重量%、好ましくは5~40重量%配合される。

【0019】その他本発明の洗剤組成物にはエチレンジアミン四酢酸(EDTA)及びクエン酸塩等の有機金属イオン封鎖剤、ポリアクリル酸、アクリル酸とマレイン酸のコポリマー及びカルボキシメチルセルロース等のカルボン酸系ポリマー、硫酸ナトリウム等の増量剤、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルピロリドン(PVP)及びポリビニルアルコール(PVA)等の分散剤もしくは色移り防止剤、過炭酸ナトリウム等の漂白剤、特開平6-316700号公報記載及びテトラアセチルエチレンジアミン(TAED)等の漂白活性化剤、プロテアーゼ、セルラーゼ、アミラーゼ及びリパーゼ等の酵素、ホウ素化合物及び亜硫酸ナトリウム等の酵素安定剤、ビフェニル型、スチルベン型の蛍光染料、シリコーン/シリカ系等の消泡剤、酸化防止剤、青味付剤並びに香料等の従来から公知の成分を公知の配合量で配合することができる。上記成分として具体的には特開平8-218093号公報に記載されているものを使用することができる。

【0020】また製造方法としては、従来公知の製造方法を使用することができ、その製造条件は組成に応じた的確な条件が当業者によって容易に選択される。

【0021】

【発明の効果】本発明により、優れた洗浄性能の衣料用洗剤を得ることができる。

【0022】

【発明の実施の形態】

組成	重量%
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{H}$	92.6%
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23}$	1.5%
$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$	1.7%

【0027】

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0024】<界面活性剤混合物の調製>

(合成例1) ラウリン酸メチル214.4g(1mol)とモノエタノールアミン62.3g(1.02mol)を1Lの反応容器に仕込み80℃に加熱する。これに28%ナトリウムメチラートメタノール溶液2g(1wt%vsラウリン酸メチル)添加し95℃に昇温した。95℃に保ったまま徐々に減圧し、メタノールを除去しつつ反応し、30mmHgで3時間熟成を行った。反応終了後、得られたアミド化合物245.3g(1mol)を3Lのオートクレーブに仕込み、100℃に昇温した。窒素置換を行った後、0.05~0.35MPaの圧力下、エチレンオキサイドを88.2g(2mol)吹き込んだ。反応時の温度は95~105℃であった。圧力が0.05MPaになるまで2時間熟成し、目的とする脂肪酸アミド型界面活性剤を主成分とする界面活性剤混合物321.2gを得た(収率96.3%)。

【0025】得られた界面活性剤混合物をヒューレット・パッカード(Hewlett Packard)社製のガスクロマトグラフHP5890 SERIES2及び日立社製高速液体クロマトグラフL7100を用いて以下の条件で各成分の含量を測定した。

【0026】[GLC条件]

キャリアーガス：ヘリウム

カラム：ヒューレット・パッカード社製キャピラリーカラムULTRA1

50m×0.2mm×0.33μ

注入口温度：300℃

初期温度：100℃

昇温速度：10℃/分

最終温度：300℃

検出器：FID

[HPLC条件]

溶離液：MeOH/水=80/20(容量比) 20mM酢酸アンモニウム

カラム：化学品検査協会製 L-カラム ODS

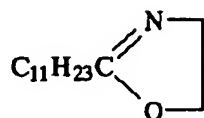
温度：40℃

流速：1ml/分

検出器：UV220nm

【化5】

【0040】 $C_{11}H_{23}COONa$



【化8】

2.3%

0.9%

【0041】一般式(IV)で示され、AOがエチレン化合物とモノエタノールアミンの混合物
その他(不明分)

キサイドでありptqtr が3のアミン化

5.4%

1.7%

【0042】(合成例3)低沸分カットヤシ脂肪酸(ルナックL-55(C_{12} 含量=55%(花王製)))220.2g(1mol)を1L反応容器に仕込み130℃に加熱し、モノエタノールアミン67.2g(1.1mol)を徐々に添加した後、160℃に昇温した。160℃を保ったまま窒素バブリングを行いながら6時間熟成を行った。反応終了後、得られたアミド化合物254.3g(1mol)を3Lのオートクレーブに仕込み、100℃に昇温した。窒素置換を行った後、0.0

5~0.35MPaの圧力下、エチレンオキサイドを176.4g(4mol)を吹き込んだ。反応時の温度は100~110℃であった。圧力が0.05MPaになるまで2時間熟成し、目的とする脂肪酸アミド型界面活性剤を主成分とする界面活性剤混合物417.8gを得た(収率97.0%)。該混合物は合成例1と同様にしてガスクロマトグラフ及び液体クロマトグラフで各成分の含量を測定した。

【0043】

組成

$RCONHCH_2CH_2O(C_2H_4O)_4H$

$RCONHCH_2CH_2OCOC_{11}H_{23}$

$RCOONa$

重量%

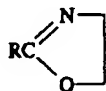
85.5%

6.3%

0.5%

【0044】
【化9】

【0045】一般式(IV)で示され、AOがエチレンオキサイドでありptqtr が6のアミン化



0.7%

合物

2.8%

その他(不明分)

4.2%

(R:ヤシ油由来のアルキル)。

【0046】(比較合成例3)実施例3により合成した化合物100gをヘキサンに加熱溶解し、水、イソプロパノールを加えて50℃で攪拌した後、静置・分層し下層を除去した。この操作を3回繰り返し、最後に上層部

分を取り出し、溶剤を留去して、以下の組成の化合物を得た。

【0047】

組成

$RCONHCH_2CH_2O(C_2H_4O)_4H$

$RCONHCH_2CH_2OCOC_{11}H_{23}$

$RCOONa$

重量%

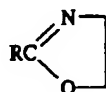
92.1%

6.0%

0.5%

【0048】
【化10】

【0049】



0.7%

一般式(IV)で示されるアミン化合物

ND

その他(不明分)

0.7%

(R:ヤシ油由来のアルキル)。

(あわせて96重量部)、更に共通成分2(4重量部)をドライブレンドさせながら香料成分(0.2重量部)噴霧し、目的とする粒状の組成物を得た。

【0055】(調製された粉末洗剤の組成(重量%))
上記調製方法によって得られた粒状洗剤の組成を以下の

表1に示す。なお、揮発分(水分、香料等)は洗剤100重量部に対して1~7重量部の範囲で得られる。数値は重量部。

【0056】

【表1】

	調製例1	調製例2	調製例3	調製例4	調製例5
LAS-Na	20	16	28	1	—
AS-Na	5	5	6	—	1
SFE-Na	—	10	—	—	—
AE	3	3	4	10	—
脂肪酸Na	1	2	1	1	1
界面活性剤混合物	5	10	2	10	20
ゼオライト	30	25	11	10	10
吸油性担体	—	—	—	20	20
炭酸ソーダ	15	19	22	25	25
珪酸ソーダ	10	—	12	—	—
SKS-6	—	—	—	10	10
芒硝	1	1	6	3	3
共通成分1	6	6	6	6	6
共通成分2	4	4	4	4	4

【0057】(粉末洗剤の調整に使用した配合成分の詳細)上記表1において、粉末洗剤の調整に用いた各成分の詳細は以下の通りである。

LAS-Na: 日石洗剤(株)製アルキルベンゼンスルホン酸「アルケンL(アルキル鎖の炭素数10~14)」を48%NaOHで中和したもの

AS-Na: 三菱化学(株)製ドバノール25サルフェート(C₁₂~C₁₅硫酸)のソーダ塩

SFE-Na: パーム油由来、アルファスルホ脂肪酸メチルエステルソーダ

脂肪酸塩Na: パルミチン酸ソーダ

AE: ノニデッドR-7(C₁₂~C₁₅アルコールにEOを平均7.2モル付加したもの、三菱化学(株)製)

ゼオライト: A型ゼオライト、平均粒径3μm、10μmを越えるものは実質上含まない。

吸油性担体: 特開平6-179899号公報記載の合成例B-1により調製された非晶質アルミノケイ酸ナトリウム。(Na₂O·Al₂O₃·3.01SiO₂)

炭酸ソーダ: デンス粒灰

珪酸ソーダ: JIS2号珪酸ソーダ

SKS-6: δ-Na₂Si₂O₆、結晶性層状シリケート、平均粒子径20μm、クラリアントジャパン社製

芒硝: 硫酸ソーダ

共通成分1: コポリマー(ソカランCP5、アクリル酸-マレイン酸共重合体、平均分子量70000)4.5重量部、亜硫酸ソーダ1重量部、蛍光染料(チノパールCBS(チバガイギー社製)と、ホワイテックスSA住

友化学社製)を重量比で2:1のもの)0.5重量部
共通成分2: サビナーゼ12.0T type-W(プロテアーゼ)、リボラーゼ100T(リパーゼ)、ターマミル60T(アミラーゼ)(以上の酵素、ノボルディスク製)及びKAC500(アルカリセルラーゼ、花王製)を重量比率で2:1:1:1の割合で配合したもの
香料成分: 特開平8-239700号公報の実施例記載の香料組成を使用。

【0058】<洗浄力試験>

(人工汚染布の調製)下記組成の人工汚染液を布に付着して人工汚染布を調製した。人工汚染液の布への付着は、グラビアロールコーターを用いて人工汚染液を布に印刷することで行った。人工汚染液を布に付着させ人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容量58cm³/m²、塗布速度1.0m/min、乾燥温度100℃、乾燥時間1分で行った。布は木綿巾巾2003布(谷頭商店製)を使用した。

【0059】〔人工汚染液の組成〕

ラウリン酸	0.44重量%
ミリスチン酸	3.09重量%
ペンタデカン酸	2.31重量%
パルミチン酸	6.18重量%
ヘプタデカン酸	0.44重量%
ステアリン酸	1.57重量%
オレイン酸	7.75重量%
トリオレイン	13.06重量%
パルミチン酸n-ヘキサデシル	2.18重量%